


PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : <p style="text-align: center; margin-top: 10px;">B05D 5/04, 7/02</p>	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/00297 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Januar 2000 (06.01.00)								
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04181 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. Juni 1999 (17.06.99) (30) Prioritätsdaten: <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%;">198 29 082.9</td> <td style="width: 30%;">30. Juni 1998 (30.06.98)</td> <td style="width: 40%; text-align: right;">DE</td> </tr> <tr> <td>198 29 081.0</td> <td>30. Juni 1998 (30.06.98)</td> <td style="text-align: right;">DE</td> </tr> </table> (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BIER, Peter [DE/DE]; Bethelstrasse 27, D-47800 Krefeld (DE). CAPELLEN, Peter [DE/DE]; Inrather Strasse 791, D-47803 Krefeld (DE). RÖHNER, Jürgen [DE/DE]; Brambachstrasse 86, D-51069 Köln (DE). ANDERS, Siegfried [DE/DE]; Humperdinckstrasse 3, D-51147 Köln (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE). </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> </td> </tr> </table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04181 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. Juni 1999 (17.06.99) (30) Prioritätsdaten: <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%;">198 29 082.9</td> <td style="width: 30%;">30. Juni 1998 (30.06.98)</td> <td style="width: 40%; text-align: right;">DE</td> </tr> <tr> <td>198 29 081.0</td> <td>30. Juni 1998 (30.06.98)</td> <td style="text-align: right;">DE</td> </tr> </table> (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BIER, Peter [DE/DE]; Bethelstrasse 27, D-47800 Krefeld (DE). CAPELLEN, Peter [DE/DE]; Inrather Strasse 791, D-47803 Krefeld (DE). RÖHNER, Jürgen [DE/DE]; Brambachstrasse 86, D-51069 Köln (DE). ANDERS, Siegfried [DE/DE]; Humperdinckstrasse 3, D-51147 Köln (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).	198 29 082.9	30. Juni 1998 (30.06.98)	DE	198 29 081.0	30. Juni 1998 (30.06.98)	DE	(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04181 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. Juni 1999 (17.06.99) (30) Prioritätsdaten: <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%;">198 29 082.9</td> <td style="width: 30%;">30. Juni 1998 (30.06.98)</td> <td style="width: 40%; text-align: right;">DE</td> </tr> <tr> <td>198 29 081.0</td> <td>30. Juni 1998 (30.06.98)</td> <td style="text-align: right;">DE</td> </tr> </table> (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BIER, Peter [DE/DE]; Bethelstrasse 27, D-47800 Krefeld (DE). CAPELLEN, Peter [DE/DE]; Inrather Strasse 791, D-47803 Krefeld (DE). RÖHNER, Jürgen [DE/DE]; Brambachstrasse 86, D-51069 Köln (DE). ANDERS, Siegfried [DE/DE]; Humperdinckstrasse 3, D-51147 Köln (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).	198 29 082.9	30. Juni 1998 (30.06.98)	DE	198 29 081.0	30. Juni 1998 (30.06.98)	DE	(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>			
198 29 082.9	30. Juni 1998 (30.06.98)	DE								
198 29 081.0	30. Juni 1998 (30.06.98)	DE								
(54) Title: WATER-DISPERSING COATED SHAPED BODIES (54) Bezeichnung: WASSERSPREITEND BESCHICHTETE FORMKÖRPER (57) Abstract <p>The invention relates to flat water-dispersing coated shaped bodies made of thermoplastic materials and to their production and use.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft wasserspreitend beschichtete, flächige Formkörper aus thermoplastischen Kunststoffen, zwei Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.</p>										

Best Available Copy

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Wasserspreitend beschichtete Formkörper

Die vorliegende Erfindung betrifft wasserspreitend beschichtete, flächige Formkörper
5 aus thermoplastischen Kunststoffen, zwei Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre
Verwendung.

Unter dem Begriff „wasserspreitend“ wird die Eigenschaft einer Oberfläche verstan-
den, mit einem darauf aufgebrachtten Wassertropfen einen Randwinkel unter 20 Grad
10 zu bilden. Eine wasserspreitende Beschichtung ist demgemäß eine Beschichtung, die
diese Eigenschaft einer Oberfläche herbeiführt.

Formkörper mit einer wasserspreitenden Oberfläche haben die Eigenschaft, daß sich
Wasser, welches auf ihre Oberfläche gerät, dort nicht zu voneinander getrennten
15 Tropfen zusammenzieht, sondern daß sich die Tropfen ausbreiten und bei Berührung
zu einer geschlossenen Schicht zusammenfließen. Dadurch werden eine verbesserte
Lichtreflexion an der mit Wasser befeuchteten Oberfläche und eine bessere Licht-
durchlässigkeit bei durchsichtigen Formkörpern erreicht. Außerdem wird das Abtrop-
fen von Wasser von der Unterseite des Formkörpers erschwert. Diese die Tropfen-
20 bildung hemmenden sogenannten Antidrop-Eigenschaften werden insbesondere für
verschiedene Verglasungsmaterialien aus thermoplastischen Kunststoffen verlangt.
Es ist dort erwünscht, daß das sich daran abscheidendes Kondenswasser oder Nieder-
schlagswasser nicht tropfenförmig abfällt, sondern daß es, dem Gefälle des Materials
folgend, in einer geschlossenen Schicht oder wenigstens in zusammenhängenden
25 Bahnen am unteren Rand abfließt.

Das gegenteilige Verhalten zu einer wasserspreitenden Oberfläche zeigt die wasser-
abstoßende Oberfläche. Auf wasserabstoßenden Oberflächen zieht sich Wasser, das
auf eine solche Oberfläche gerät, zu voneinander getrennten Tropfen zusammen.
30

- Aus der Literatur sind zahlreiche Versuche bekannt, wasserabstoßende Kunststoffoberflächen mit wasserspreitenden Schichten zu versehen. Nach DE-A 21 61 645 werden derartige Beschichtungen aus einem Mischpolymerisat aus Alkylestern, Hydroxyalkylestern und quartären Aminoalkylestern der Acryl- oder Methacrylsäure und Methylolethern des Methacrylamids als Vernetzungsmittel erzeugt. Sie nehmen
5 zunächst unter Quellung Wasser auf und gehen allmählich in einen wasserspreitenden Zustand über. Infolge der Quellung wird die Beschichtung jedoch weich und empfindlich gegen mechanische Beschädigung.
- 10 Zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit von wasserspreitenden Beschichtungen wurden anorganische Bestandteile, wie kolloidale Metalloxide, insbesondere Aluminiumoxid, oder kolloidales Siliciumdioxid in die Beschichtungsmassen eingearbeitet (EP-A 7 681 877 oder EP-A 7 606 193).
- 15 Um eine höhere mechanische Beständigkeit zu erreichen, wurden Beschichtungen mit hydrophilen anorganischen Bestandteilen in einem hydrophilen Bindemittel entwickelt. Nach JP-A 76 81 877 werden Polyvinylchloridfolien oder Polymethylmethacrylatfolien mit einer Beschichtung aus kolloidalem Aluminiumoxid als hydrophilisierendem, hartem Inhaltsstoff und Polyvinylalkohol und Ammoniumpolyacrylat als
20 Bindemittel überzogen. Auch diese Beschichtung ist jedoch im wassergequollenen Zustand empfindlich gegenüber mechanischen Belastungen.
- Es wurde auch schon versucht, benetzungsfreundliche Mittel in das Kunststoffmaterial, aus dem der Formkörper hergestellt wird, selbst einzuarbeiten. So werden wasserspreitende Abdeckungen für Gewächshäuser und ähnliche Feuchträume nach DE-
25 A 2 017 002 aus einem Kunststoff, der oberflächenaktive Mittel, wie Polyalkylenglykol enthält, hergestellt. Die wasserspreitende Wirkung dieses Zusatzes ist nicht ausreichend. Auch wird die Witterungsbeständigkeit des Kunststoffes beeinträchtigt.
- 30 In JP-A 76 06 193 werden als Verglasungsmittel Polymethacrylatplatten mit einer Beschichtung aus 95 Teilen kolloidalem Siliciumdioxid und 5 Teilen einer Disper-

sion eines hydrophoben Acrylharzes vorgeschlagen. Die Haftung dieser Beschichtung ist jedoch völlig unbefriedigend. Dies gilt vor allem für den feuchten Zustand.

5 Eine bessere Haftung einer wasserspreitenden Beschichtung auf Kunststoffformkörpern wird nach EP-A 51 405 mit einem aus zwei Schichten aufgebauten Überzug erreicht, wobei beide Schichten kolloidales Siliciumdioxid, ein teilhydrolysiertes Polysiloxan und Polyvinylalkohol als Bindemittel enthalten. In der unteren Schicht ist das Verhältnis von Silicium zu Kohlenstoff größer als in der äußeren Schicht.

10 Verallgemeinernd läßt sich feststellen, daß sich mit stark hydrophilen Überzugsmaterialien zwar meist eine Beschichtung mit guter Wasserspreitung erreichen läßt, in aller Regel aber die Beschichtung in gequollenem Zustand zu weich ist. Wenn man diesem Nachteil durch eine stärkere Vernetzung oder geringere Hydrophilie entgegenwirken will, so geht mit der mechanischen Empfindlichkeit zugleich die wasserspreitende Wirkung zurück. Siliciumdioxid und verschiedene andere Oxide von
15 Metallen oder Halbmetallen vereinigen zwar die Vorteile großer Härte und guter Benetzbarkeit durch Wasser ohne zu quellen, haben aber den Nachteil, daß sie überhaupt nicht haften.

20 In dem Maße, wie zur Verankerung der Oxide auf der Kunststoffoberfläche Bindemittel verwendet werden, geht die Benetzbarkeit der Oxide und damit die wasserspreitende Wirkung der Beschichtung zurück, und es treten die Nachteile der Bindemittel hervor: mechanische Empfindlichkeit im Falle hydrophiler Bindemittel und ungenügende Wasserspreitung im Falle hydrophober Bindemittel.

25

In DE-A 34 00 079 wurde vorgeschlagen, eine im wesentlichen ganz aus Siliciumdioxid oder anderen Metalloxiden kolloidaler Teilchengröße bestehende, wasserspreitende Schicht, die selbst eine ungenügende Haftfestigkeit an der Kunststoffschicht hat, mittels einer haftvermittelnden Schicht aus einem in Wasser nicht löslichen und
30 im wesentlichen nicht quellbaren organischen Polymeren mit polaren Gruppen an die wasserabstoßende Oberfläche eines Kunststoffformkörpers fest haftend zu binden.

Alle genannten Beschichtungsmittel weisen den Nachteil auf, daß sie aus organischen Lösungsmitteln aufgetragen werden müssen.

- 5 Die Verfahren zur Aufbringung der im Stand der Technik genannten Beschichtungsmittels auf Formkörper aus thermoplastischen Kunststoffen sind aufwendig.

Gegenüber dem genannten Stande der Technik galt es daher, ein rationelles Beschichtungsverfahren zur Verfügung zu stellen, das sich unmittelbar, d.h. on-line an
10 die Herstellung der Formkörper anschließt und bei dem es vorzugsweise gelingt, auch ohne Anbringen einer Haftvermittlerschicht ein wäßriges Beschichtungsmittel aufzutragen. Außerdem solle eine gleichmäßige und glatte Beschichtung der Formkörperoberfläche gewährleistet sein. Weiterhin liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, wasserspreitend beschichtete, flächige Formkörper aus thermo-
15 plastischen Kunststoffen sowie Möglichkeiten zu ihrer Verwendung zur Verfügung zu stellen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von wasserspreitend beschichteten, flächigen Formkörpern aus thermoplastischen Kunststoffen durch Extrusion, Kühlung der Formkörper, Auftragen und Trocknen eines
20 Beschichtungsmittels auf die Formkörper, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel auf Wasserbasis aufgebaut ist und daß es auf wenigstens eine Seite des flächigen Formkörpers unmittelbar nach dessen Herstellung mit Hilfe einer Auftragswalze, die vorzugsweise gegenläufig zur Transportrichtung des zu
25 beschichtenden Formkörpers umläuft, aufgebracht und danach getrocknet wird (im folgenden kurz "Verfahren A" genannt) sowie durch die Bereitstellung der nach diesem Verfahren erhältlichen wasserspreitend beschichteten, flächigen Formkörpern aus thermoplastischen Kunststoffen und ihrer Verwendung als Bestandteil von Automobilen, Gewächshäusern, Schwimmhallen, Stadien, Bahnhöfen, Fabrikhallen, Dachabdeckungen, Wänden, Leuchtenabdeckungen, Architekturverglasungen, Lichtkuppeln,
30

Visieren, Brillen, Grafiken, Reklametafeln, Displays, Verpackungen oder von Scheiben für Fortbewegungsmittel aller Art.

5 Überraschenderweise gelingt es bei dem vorgenannten erfindungsgemäßen, sogenannten on-line Verfahren eine besonders gleichmäßige Beschichtung und herausragend ebenmäßige, beschichtete Oberfläche auf dem Formkörper zu erreichen, wenn die Auftragswalze, mit deren Hilfe die wäßrige Beschichtungsmassenzusammensetzung auf der Oberfläche der Formkörper aufgetragen wird, gegenläufig zur Transportrichtung des beschichteten Formkörpers umläuft.

10

Weiterhin wird die erfindungsgemäße Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von wasserspreitend beschichteten, flächigen Formkörpern aus thermoplastischen Kunststoffen durch Extrusion, Kühlung der Formkörper, Auftragen und Trocknen eines Beschichtungsmittel auf die Formkörper, dadurch gekennzeichnet, 15 daß das Beschichtungsmittel auf Wasserbasis aufgebaut ist und daß es auf wenigstens eine Seite des flächigen Formkörpers unmittelbar nach dessen Herstellung mit Hilfe einer geriffelten Auftragswalze aufgebracht und danach getrocknet wird (im folgenden kurz "Verfahren B" genannt) sowie durch die Bereitstellung der nach diesem Verfahren erhältlichen wasserspreitend beschichtete, flächigen Formkörpern aus 20 thermoplastischen Kunststoffen und ihrer Verwendung als Bestandteil von Automobilen, Gewächshäusern, Schwimmhallen, Stadien, Bahnhöfen, Fabrikhallen, Dachabdeckungen, Wänden, Leutenabdeckungen, Architekturverglasungen, Lichtkuppeln, Visieren, Brillen, Grafiken, Reklametafeln, Displays, Verpackungen oder von Scheiben für Fortbewegungsmittel aller Art.

25

Überraschenderweise gelingt es bei dem vorgenannten erfindungsgemäßen, sogenannten on-line Verfahren eine besonders gleichmäßige Beschichtung und herausragend ebenmäßige, beschichtete Oberfläche auf dem Formkörper zu erreichen, wenn als Auftragswalze, mit deren Hilfe die wäßrige Beschichtungsmassenzusammensetzung auf der Oberfläche des Formkörpers aufgetragen wird, eine geriffelte Auftrags- 30 walze verwendet wird.

Eine geriffelte Auftragswalze im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Auftragswalze, die feine rippenartige Erhöhungen oder Vertiefungen auf ihrer Oberfläche aufweist. Die erfindungsgemäße, geriffelte Auftragswalze ist vorzugsweise aus Stahl oder Gummi und hat einen Durchmesser von bevorzugt 0,5 bis 25 cm, insbesondere
5 bevorzugt von 0,8 bis 2 cm. Besonders bevorzugt besteht die Walze aus einem Edelstahlstab mit einer Edelstahlspirale mit gleichmäßigen Abständen. Als solche kann z.B. ein Spiral-Rakel der Firmy BYK-Gardner GmbH, D-82534 Geretsried, Deutschland oder ein sogenannter "K-Stab" der Firma Erichsen GmbH & Co.KG,
10 D-58675 Hemer, Deutschland, eingesetzt werden. Da erfindungsgemäß die Auftragswalze bevorzugt keinen eigenen Antrieb hat, sondern nur durch die fortlaufende Bewegung des zu beschichtenden, flächigen Formkörpers angetrieben wird, ist die Beschichtungsanwendung gegenüber bekanntem Verfahrenswissen weit weniger störungsanfällig.

15 Die Auftragswalze wird mit der wäßrigen Beschichtungszusammensetzung z.B. mit Hilfe einer Dosiervorrichtung vorzugsweise einer Pumpe beaufschlagt. Vorzugsweise befindet sich im Bereich der Beaufschlagung oder der Auftragung der Beschichtungszusammensetzung ein Auffangbehälter, in dem jegliche anfallende überschüssige Beschichtungszusammensetzung aufgefangen und zur Dosiervorrichtung
20 zurückgeführt wird, so daß das erfindungsgemäße Verfahren sehr ökonomisch und ökologisch betrieben werden kann.

Vorzugsweise werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren durch die Extrusion
25 Platten, besonders bevorzugt Hohlkammerplatten, oder Folienbahnen hergestellt, indem man thermoplastischen Kunststoff, vorzugsweise Kunststoffgranulat, einer üblichen Formgebung durch Extrusion unterwirft. Dabei hat es sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren als vorteilhaft herausgestellt, die Formkörper nach der Extrusion bis zur Auftragstemperatur der wäßrigen Beschichtungszusammensetzung,
30 vorzugsweise auf 20 bis 80°C, besonders bevorzugt auf 40 bis 70°C, abzukühlen.

Zur Beschichtung ist es von Vorteil, daß der zu beschichtende Formkörper mit einer Bandgeschwindigkeit fortläuft, die es erlaubt, daß die wäßrige Beschichtungszusammensetzung in Mengen von 3 bis 15 g/m² auf der Oberfläche des Formkörpers aufgebracht wird. Nach dem Beschichten durchläuft der Formkörper eine Trocknungszone, in der vorzugsweise bei Raumtemperatur bis 80°C die Beschichtung getrocknet wird, und anschließend eine Aushärtungszone, in der die Beschichtung bei 90 bis 155°C, vorzugsweise bei 120 bis 150°C, getempert wird.

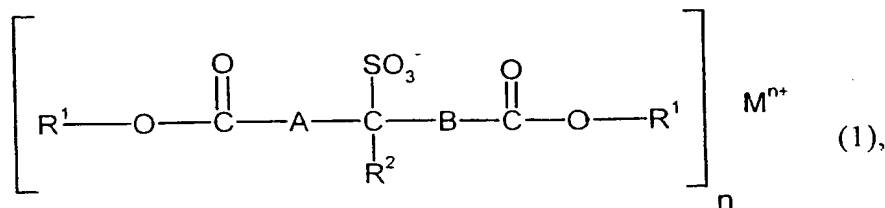
Für den Transport der extrudierten Formkörper können die bekannten Vorrichtungen wie Transportbänder mit und ohne Abzugswalzen eingesetzt werden. Das Trocknen und Tempern kann ebenfalls mit bekannten Vorrichtungen, vorzugsweise mit Hilfe von Heißluft, Infrarotstrahlern oder durch indirekte Wärmeeinwirkung erfolgen.

Nach der Beschichtung einer Oberfläche des flächigen Formkörpers können auch weitere Oberflächen beschichtet werden, zum Beispiel indem der Formkörper gewendet und noch einmal einem Beschichtungsvorgang unterzogen wird.

Vorteilhafterweise werden die beschichteten Formkörper nach der Beschichtung zu der gewünschten Größe vereinzelt.

Als Beschichtungsmittel eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere auf Wasserbasis aufgebaute Beschichtungsmittel enthaltend

A) 0,005 bis 2 Gewichtsteile einer Verbindung repräsentiert durch die allgemeine Formel (1)



worin

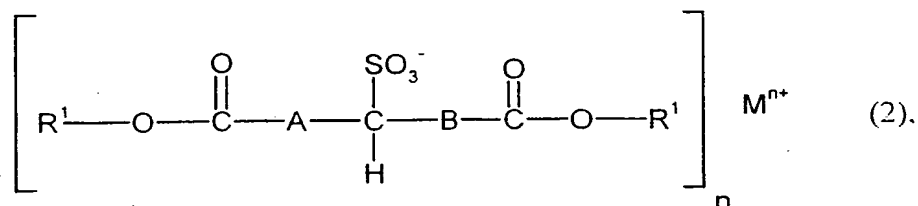
- 5
- R^1 ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,
- R^2 Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen,
- A eine Einfachbindung oder ein divalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,
- 10 B eine Einfachbindung oder ein divalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,
- n 1, 2, 3 oder 4 und
- M^{n+} ein n-fach-positiv geladenes Kation ist,
- 15
- B) 1 bis 20 Gewichtsteile eines wasserunlöslichen Oxides oder mehrerer wasserunlöslicher Oxide eines Metalls oder eines Halbmetalls,
- C) 80 bis 100 Gewichtsteile eines Gemisches einer Säure und Wasser, das zu
- 20 mehr als 90 % aus Wasser besteht,

mit der Maßgabe, daß der pH-Wert des Beschichtungsmittels kleiner als 6 ist.

25 Bei den durch die allgemeine Formel (1) repräsentierten Verbindungen, die als Komponente A des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels eingesetzt werden, handelt es sich um Sulfondicarbonsäurediester. Diese werden entweder als freie Säure (d.h. $n = 1$ und $M^{n+} = H^+$) oder als Salze eingesetzt. Falls die Salze eingesetzt werden, können dies die Salze beliebiger Kationen sein. Beispielsweise seien genannt: Elementkationen, organische oder anorganische Molekülkationen oder organische oder anorganische

30 organische Komplexbkationen. Auch Gemische verschiedener Kationen können verwendet werden.

Bevorzugte Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (1) sind Verbindungen repräsentiert durch die allgemeine Formel (2)



5 worin

R^1 ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,

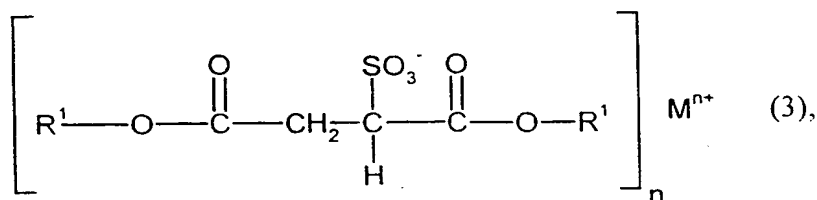
10 A eine Einfachbindung oder ein divalenter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 3 C-Atomen,

B eine Einfachbindung oder ein divalenter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 3 C-Atomen,

15 n 1 oder 2 und

M^{n+} ein n-fach-positiv geladenes Kation ist.

20 Besonders bevorzugte Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (1) sind Verbindungen repräsentiert durch die allgemeine Formel (3)



worin

R^1 ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,

n 1 oder 2 und

5 M^{n+} ein n-fach-positiv geladenes Kation ist.

Unter diesen sind die Alkalisalze oder die Erdalkalisalze oder deren Gemische bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Alkalisalze. Als Beispiel sei Sulfonbernsteinsäure-bis-(2-ethylhexylester)-Natriumsalz genannt.

10

Die durch die allgemeine Formel (1) repräsentierten Verbindungen können nach bekanntem Verfahren hergestellt werden. Zum Teil sind sie kommerziell erhältlich.

15

Die durch die allgemeine Formel (1) repräsentierten Verbindungen können als Rein-
substanz oder als Lösung in einem beliebigen Lösungsmittel oder Lösungsmittelge-
misch zur Herstellung der Beschichtungsmittel eingesetzt werden. Bevorzugt werden
sie als Lösung eingesetzt. Beispielsweise kann das Handelsprodukt Dapro®U99 der
Firma Daniel Products Company, Inc., New Jersey, USA, eingesetzt werden. Hierbei
handelt es sich um eine Lösung von 40 g Sulfonbernsteinsäure-bis-(2-ethylhexyl-
20 ester)-Natriumsalz in 43 g 2-Butoxyethanol, 4 g Ethanol, 3 g Wasser und 10 g Poly-
ethylenglykol-Fettsäureester (Gemisch basierend im wesentlichen auf Polyethyl-
englykol-Ölsäureester, Polyethylenglykol-Palmitinsäureester und Polyethylengly-
kol-Stearinsäureester).

25

Falls die durch die allgemeine Formel (1) repräsentierte Verbindung als Lösung zur
Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels eingesetzt wird, hat dies
zur Folge, daß das Beschichtungsmittel über die genannten drei Komponenten A, B
und C hinaus noch weitere Stoffe, nämlich die Lösungsmittel der Lösung der durch
die allgemeine Formel (1) repräsentierten Verbindung, enthält. Die Lösung der durch
30 die allgemeine Formel (1) repräsentierten Verbindung soll bevorzugt eine Konzen-

tration von 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 90 %, ganz besonders bevorzugt 20 bis 60 %, haben.

5 Als erfindungsgemäße wasserunlösliche Oxide eines Metalls oder eines Halbmetalls werden bevorzugt Oxide von Elementen der 3. oder 4. Hauptgruppe oder der 2., 3., 4., 5., 6., 7. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente eingesetzt. Beispielsweise seien genannt: Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titanoxid, Ceroxid, Zinkoxid, Zinnoxid, Chromoxid, Indiumoxid, Zirkonoxid und Eisenoxide sowie Pigmente, insbesondere transparente Pigmente. Die erfindungsgemäßen Oxide können
10 geringe Mengen anderer Elemente als Dotierungsmittel enthalten.

Besonders bevorzugt werden Oxide eines Metalls oder eines Halbmetalls der 3. oder 4. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente eingesetzt. Beispielsweise seien genannt: Aluminiumoxid oder Siliciumoxid.

15 Ganz besonders bevorzugt werden Oxide eines Metalls oder eines Halbmetalls aus der 4. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente eingesetzt. Unter diesen ist Siliciumdioxid am meisten bevorzugt.

20 Die erfindungsgemäßen Oxide eines Metalls oder Halbmetalls werden vorzugsweise als Sol, d.h. als wässrige, kolloidale Lösung verwendet, das vorzugsweise eine Konzentration 10 bis 50 Masse-% des Metalloxids aufweist und dessen Teilchen im Mittel bevorzugt weniger als 5 µm Durchmesser haben.

25 Vorzugsweise liegen in dem erfindungsgemäßen Sol die Oxid-Teilchen in einer durchschnittlichen Größe von weniger als 200 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 100 nm, vor. Die Teilchengröße wird mittels einer Ultrazentrifuge ermittelt.

30 Das erfindungsgemäße Gemisch aus einer Säure und Wasser besteht zu mehr als 90 % aus Wasser. Bevorzugt besteht es zu mehr als 95 %, besonders bevorzugt zu

mehr als 98 % aus Wasser. Es kann organische oder anorganische Säuren enthalten. Bevorzugt werden schwache Säuren verwendet. Schwache Säuren sind solche Säuren, die einen pK_s -Wert von größer als 2 haben. Besonders bevorzugt werden aliphatische Carbonsäuren verwendet. Ganz besonders bevorzugt wird Essigsäure verwendet.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel enthält 0,005 bis 2 Gew.-Teile, bevorzugt 0,01 bis 0,5 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,4 Gew.-Teile der Komponente A.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel enthält 1 bis 20 Gew.-Teile, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 3 bis 8 Gew.-Teile der Komponente B.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel hat einen pH-Wert von kleiner als 6, bevorzugt von kleiner als 5.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können gegebenenfalls noch weitere Komponenten wie z.B. Tenside und organische Lösungsmittel zur besseren Benetzung des Substrates sowie Verlaufsmittel oder Entschäumer enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel erfolgt vorzugsweise, indem man das Sol des zum Einsatz kommenden Oxids eines Metalls oder Halbmetails in Wasser herstellt oder ein handelsübliches Sol mit Wasser auf die gewünschte Konzentration in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel verdünnt, anschließend vorteilhafterweise einen schwach sauren pH, beispielsweise durch Zugabe von Essigsäure, einstellt und die für die Beschichtungsmittel vorgesehene Menge der Komponente A des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels hinzufügt.

Vorteilhafterweise wird das Beschichtungsmittel und gegebenenfalls auch das gegebenenfalls zum Einsatz kommende Sol des Oxids eines Metalls oder eines Halbme-

talls filtriert, so daß die jeweilige Zusammensetzung nur Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von bevorzugt weniger als 5 µm enthält.

5 Um eine ausreichend wasserspreitende und mechanisch stabile Beschichtung der ursprünglich wasserabstoßenden Kunststoffformkörper zu erzielen, sollten die wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen in Mengen von 3 bis 15, vorzugsweise 6 bis 12 g/m² Oberfläche aufgetragen werden, damit die getemperte Schicht eine Schichtdicke von vorzugsweise 0,2 bis 0,3 µ aufweist.

10 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können unter Einsatz der aufgeführten Beschichtungsmittel insbesondere transparente Formkörper aus Polyacrylaten, Polymethylmetacrylaten, Polystyrol, Polyvinylchlorid oder Polycarbonaten dauerhaft mit einem wasserspreitenden Überzug, der völlig gleichmäßig und glatt ist, ausgerüstet werden. Die so mit Antidrop-Eigenschaften ausgerüsteten Formkörper eignen sich
15 insbesondere als Glasersatz jeder Art, vorzugsweise für Dachabdeckungen, Wände, Leuchtenabdeckungen, Architekturverglasungen, Lichtkuppeln, Visiere, Brillen, Grafiken, Reklametafeln, Displays, Verpackungen sowie Scheiben für Fortbewegungsmitteln aller Art.

20 Zur Beschichtung geeignete thermoplastische Kunststoffe sind zum Beispiel beschrieben in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Carl Hanser Verlag, München, Wien. Die Kunststoffe können Additive enthalten.

Erfindungsgemäß kann insbesondere jedes Polycarbonat beschichtet werden.

25

Erfindungsgemäß geeignete Polycarbonate sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Auch eine Mischung der erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate kann verwendet werden.

30 Die Polycarbonate können teilweise oder vollständig durch aromatische Polyester-carbonate ersetzt werden.

Die Polycarbonate können auch Polysiloxan-Blöcke enthalten. Deren Herstellung wird beispielsweise in US-A 3 821 315, US-A 3 189 662 und US-A 3 832 419 beschrieben.

5

Bevorzugte Polycarbonate sind solche auf Basis der Bisphenole der allgemeinen Formel (4)



10

worin Z ein divalenter organischer Rest mit 6 bis 30 C-Atomen ist, der eine oder mehrere aromatische Gruppen enthält.

Beispiele für Bisphenole gemäß der allgemeinen Formel (4) sind Bisphenole, die zu den folgenden Gruppen gehören:

15

Dihydroxydiphenyle,
Bis-(hydroxyphenyl)-alkane,
Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane,
20 Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide,
Bis-(hydroxyphenyl)-ether,
Bis-(hydroxyphenyl)-ketone,
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone,
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide und
25 α, α' -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole.

Auch Derivate der genannten Bisphenole, die zum Beispiel durch Alkylierung oder Halogenierung an den aromatischen Ringen der genannten Bisphenole zugänglich sind, sind Beispiele für Bisphenole gemäß der allgemeinen Formel (4).

30

Beispiele für Bisphenole gemäß der allgemeinen Formel (4) sind insbesondere die folgenden Verbindungen:

- Hydrochinon,
5 Resorcin,
4,4'-Dihydroxydiphenyl,
Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan,
Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon,
1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p/m-diisopropylbenzol,
10 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-phenyl-ethan,
1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3-methylcyclohexan,
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexan,
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-4-methylcyclohexan,
15 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan,
2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan,
2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan,
2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan,
20 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (d.h. Bisphenol A),
2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan,
2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan,
2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,
2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,
25 α,α' -Bis-(4-hydroxyphenyl)-o-diisopropylbenzol,
 α,α' -Bis-(4-hydroxyphenyl)-m-diisopropylbenzol (d.h. Bisphenol M) und
 α,α' -Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol.

- Besonders bevorzugte Polycarbonate sind das Homopolycarbonat auf Basis von
30 Bisphenol A, das Homopolycarbonat auf Basis von 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-

trimethylcyclohexan und die Copolycarbonate auf Basis von Bisphenol A und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

5 Die beschriebenen Bisphenole gemäß der allgemeinen Formel (4) können nach bekannten Verfahren, z.B. aus den entsprechenden Phenolen und Ketonen, hergestellt werden.

Verfahren zur Herstellung der genannten Bisphenole sind zum Beispiel beschrieben in der Monographie H. Schnell, „Chemistry and Physis of Polycarbonates“, Polymer
10 Reviews, Band 9, S. 77-98, Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1964 und in US-A 3 028 635, in US-A 3 062 781, in US-A 2 999 835, in US-A 3 148 172, ins US-A 2 991 273, in US-A 3 271 367, in US-A 4 982 014, in US-A 2 999 846, in DE-A 1 570 703, in DE-A 2 063 050, in DE-A 2 036 052, in DE-A 2 211 956, in DE-A 3 832 396, und in FR-A 1 561 518 sowie in den Japanischen Of-
15 fenlegungsschriften mit den Anmeldenummern 62039/1986, 62040/1986 und 105550/1986.

Die Herstellung von 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan ist z.B.
20 beschrieben in US-A 4 982 014.

Polycarbonate können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Geeignete Ver-
fahren zur Herstellung von Polycarbonaten sind zum Beispiel die Herstellung aus
Bisphenolen mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder aus Bisphenolen mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase, dem sogenannten Pyri-
25 dinverfahren, oder aus Bisphenolen mit Kohlesäureestern nach dem Schmelzumest-
ungsverfahren. Diese Herstellverfahren sind z.B. beschrieben in H. Schnell, „Chemistry and Physis of Polycarbonates“, Polymer Reviews, Band 9, S. 31-76, Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1964. Die genannten Herstellver-
fahren sind auch beschrieben in D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, H. Nouvertne,
30 „Polycarbonates“ in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 11, Second Edition, 1988, Seiten 648 bis 718 und in U. Grigo, K. Kirchner und P.R.

Müller „Polycarbonate“ in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1. Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, Seiten 117 bis 299.

- 5 Das Schmelzumesterungsverfahren ist besonders beschrieben in H. Schnell, „Chemistry and Physis of Polycarbonates“, Polymer Reviews, Band 9, S. 44-51, Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1964 sowie in DE-A 1 031 512, in US-A 3 022 272, in US-A 5 340 905 und in US-A 5 399 659.
- 10 Kohlendensäurediester, die zur Herstellung von Polycarbonaten nach dem Schmelzumesterungsverfahren eingesetzt werden können, sind zum Beispiel Diarylester der Kohlendensäure, wobei die beiden Arylreste bevorzugt jeweils 6 bis 14 C-Atome haben. Vorzugsweise werden die Diester der Kohlendensäure auf der Basis von Phenol oder alkylsubstituierten Phenolen, also zum Beispiel Diphenylcarbonat oder Dikresyl-
- 15 carbonat, eingesetzt.

- Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate haben bevorzugt ein Gewichtsmittel der molaren Masse (\bar{M}_w), welches sich z.B. durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung bestimmen läßt, von 10 000 bis 200 000 g/mol. Besonders bevorzugt
- 20 haben sie ein Gewichtsmittel der molaren Masse von 12 000 bis 80 000 g/mol.

- Die mittlere molare Masse der erfindungsgemäßen Polycarbonate kann zum Beispiel in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an Kettenabbrechern eingestellt werden.

- 25 Geeignete Kettenabbrecher sind sowohl Monophenole als auch Monocarbonsäuren. Geeignete Monophenole sind z.B. Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenylol, Cumylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, sowie langkettige Alkylphenole, wie z.B. 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-phenol oder Monoalkylphenole bzw. Dialkylphenole mit
- 30 insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten wie z.B. 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-Dimethyl-heptyl)-phenol oder

4-(3,5-Dimethyl-heptyl)-phenol. Geeignete Monocarbonsäuren sind Benzoesäure, Alkylbenzoesäuren und Halogenbenzoesäuren.

5 Bevorzugte Kettenabbrecher sind Phenol, p-tert.-Butylphenol, 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-phenol und Cumylphenol.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt bevorzugt zwischen 0,5 und 10 Mol-%, bezogen auf die Summe der jeweils eingesetzten Bisphenole.

10 Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern. Geeignete Verzweiger sind z.B. solche mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen oder solche mit drei oder mehr als drei Carbonsäuregruppen.

15

Geeignete Verzweiger sind beispielsweise Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, 2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenyl)-terephthalsäureester, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, Tetra-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy)-methan und 1,4-Bis-(4',4''-dihydroxytriphenyl)-methylbenzol sowie 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, 20 Cyanurchlorid, 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol, Trimesinsäuretrichlorid und α,α,α'' -Tris-(4-hydroxyphenol)-1,3,5-triisopropylbenzol.

25

Bevorzugte Verzweiger sind 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol und 1,1,1-Tris-(4-hydroxyphenyl)-ethan.

30

Die Menge der gegebenenfalls einzusetzenden Verzweiger beträgt bevorzugt 0,05 Mol.-% bis 2 Mol.-%, bezogen auf Mole an eingesetzten Bisphenolen.

Die Verzweiger können zum Beispiel im Falle der Herstellung des Polycarbonates nach dem Phasengrenzflächenverfahren mit den Bisphenolen und den Kettenabbrechern in der wäßrig alkalischen Phase vorgelegt werden, oder in einem organischen Lösungsmittel gelöst zusammen mit den Kohlensäurederivaten zugegeben werden. Im Falle des Umesterungsverfahrens werden die Verzweiger bevorzugt zusammen mit den Dihydroxyaromaten oder Bisphenolen dosiert.

Zur Modifizierung der Eigenschaften können den erfindungsgemäßen Polycarbonaten übliche Additive zugemischt und/oder auf die Oberfläche der Formkörper aufgebracht werden. Übliche Additive sind zum Beispiel: Füllstoffe, Verstärkungsstoffe, Stabilisatoren (zum Beispiel UV-Stabilisatoren, Thermostabilisatoren, Gammastrahlenstabilisatoren), Antistatika, Fließhilfsmittel, Entformungsmittel, Brandschutzmittel, Farbstoffe und Pigmente. Die genannten und weiter geeignete Additive sind zum Beispiel beschrieben in Gächter, Müller, Kunststoff-Additive, 3. Ausgabe, Hanser-Verlag, München Wien, 1989.

Den erfindungsgemäßen Polycarbonaten können andere Polymere zugemischt werden, wodurch sogenannte Polymerblends erhalten werden. Beispielsweise können Blends aus den erfindungsgemäßen Polycarbonaten und Polyolefinen, insbesondere ABS-Polymeren, hergestellt werden.

Im folgenden wird die Erfindung in den nachstehenden Beispielen näher erläutert.

Herstellung der Beschichtungsmittel:

Beschichtungsmittel A

5 Zu 416,7 g vollentsalztem Wasser werden unter Rühren 83,3 g Kieselsol (Levasil® 300F der Firma Bayer AG), das vorher durch ein 5 µm Filter filtriert wurde, hinzugegeben. Die wäßrige Suspension wird dann mit 98 %iger Essigsäure auf einen pH-Wert von 4,8 eingestellt und mit 1,5 g Dapro® U99 (einer Lösung von 40 g Sulfonbernsteinsäure-bis-(2-ethylhexylester)-Natriumsalz in 43 g 2-Butoxyethanol, 4 g
10 Ethanol, 3 g Wasser und 10 g Polyethylenglykol-Fettsäureester (Gemisch basierend im wesentlichen auf Polyethylenglykol-Ölsäureester, Polyethylenglykol-Palmitinsäureester und Polyethylenglykol-Stearinsäureester)) versetzt.

Levasil® 300F ist ein anionisches stabilisiertes Kieselsol der Bayer AG mit einer
15 mittleren Teilchengröße von 7 bis 8 nm bzw. einer spezifischen Oberfläche von 300 m²/g. Levasil® 300F hat einen Feststoffgehalt von 30 Masse-% und einen pH-Wert von ca. 9,8. Es enthält eine geringe Menge von ≤0,2 Gew.-% an Formaldehyd gegen Mikroorganismenbefall.

20 Beschichtungsmittel B

Die Herstellung erfolgt analog Beschichtungsmittel A. Anstelle von Dapro® U99 werden jedoch 0,675 g Sulfonbernsteinsäure-bis-(2-ethylhexylester)-Natriumsalz in 0,825 g 2-Butoxyethanol hinzugegeben.

25

Beschichtungsmittel C

Die Herstellung erfolgt analog Beschichtungsmittel A. Anstelle der genannten Lösung werden jedoch 0,621 g Sulfonbernsteinsäure-bis-(2-ethylhexylester)-
30 Natriumsalz, 0,054 g Polyethylenglykol (Zahlenmittel der Molmasse: 1 000) in 0,754 g 2-Butoxyethanol und 0,0705 g Ethanol hinzugegeben.

Beschichtungsmittel D

Die Herstellung erfolgt analog Beschichtungsmittel C. Anstelle des Polyethylenglykols werden 0,062 g Polyethylenglykol-Fettsäureester (Gemisch basierend im wesentlichen auf Polyethylenglykol-Ölsäureester, Polyethylenglykol-Palmitinsäureester und Polyethylenglykol-Stearinsäureester) hinzugegeben.

Beschichtung von Polycarbonat-Hohlkammerplatten

10

Hohlkammerplatten aus einem verzweigten aromatischen Polycarbonat (relative Lösungsviskosität 1,315 gemessen an einer Lösung von 0,5 g Polycarbonat in 100 ml Methylenchlorid bei Raumtemperatur), wie sie für den Gewächshausbau verwendet werden, wurden jeweils mit den Beschichtungsmittel A bis D im Flutverfahren einseitig beschichtet und anschließend bei 130°C 0,5 h lang getrocknet. Die Schichtdicken lagen bei ca. 0,3 µm (Dickenmeßgerät ETA-SD-30, Fa. ETA-Optik; Interferenzverfahren). Die Beschichtungen waren ohne Oberflächenstörungen und zeigten keine Interferenzmuster. Die Benetzung mit Wasser war gleichmäßig. Der Randwinkel des Wassers lag unter 1°.

20

Dampftest (100°C)

Als weiterer Test wurde der Dampftest durchgeführt. Hierbei werden die Hohlkammerplatten einer 100°C heißen abgeschlossenen Wasserdampfatmosphäre ausgesetzt. Es wird beobachtet, wann der wasserspreitende Effekt verschwindet und die erste Tropfenbildung erfolgt.

25

Ergebnis:

	Beschichtungsmittel	Lebensdauer der Beschichtung im Dampftest
Beispiel	A	über 3 Stunden

Modellgewächshaustest

5

Die beschichteten Polycarbonat Hohlkammerplatten wurden in einem Winkel von 60° mit der beschichteten Seite nach unten an der Decke eines Modellgewächshauses befestigt, so daß die wasserspreitende Wirkung durch Beobachtung der Tröpfchenbildung verglichen werden konnte. In dem Modellgewächshaus wurde mittels einer

10 Heizquelle Wasser verdampft, so daß sich eine Temperatur von 50°C und eine Luftfeuchtigkeit von 100% einstellte.

15

Die Platten wurden 6 h unter diesen Bedingungen belassen und anschließend in einem trockenen Heizschrank 4h bei 40°C erhitzt. Anschließend wiederholte man die

Prozedur im Modellgewächshaus und im Heizschrank immer abwechselnd, solange bis der wasserspreitende Effekt verschwand (ersichtlich an der Tropfenbildung auf der Platte).

Ergebnis:

20

	Beschichtung	Lebensdauer der Beschichtung (in Zyklen)
Beispiel 1	A	>80
Beispiel 2	B	>80
Beispiel 3	C	>80
Beispiel 4	D	>80
Beispiel 5	Copolyacrylat/Kieselöl	>80
Beispiel 6	Polyvinylpyrrolidon/Kieselöl	15
Beispiel 7	Tensid/Kieselöl	15

Beispiele zur on-line Beschichtung (nach "Verfahren A")

Granulatförmiges verzweigtes Bisphenol A-Polycarbonat (relative Lösungsviskosität 1,315 gemessen an einer Lösung von 0,5 g Polycarbonat in 100ml Methylenchlorid bei Raumtemperatur) wurden zu Hohlkammerplatten mit einer Dicke von 6 mm und einem spezifischen Gewicht von 1,3 kg/m² auf einem Einwellenextruder bei 290°C extrudiert. Nach der Kalibrierung wurde die wäßrige Beschichtung der Zusammensetzung nach Beispiel 1 mit einem Optiroller der Fa. Bürkle (Walzenauftragsmaschine SAL), die eine gummierte reverselaufende Auftragswalze der Härte 50 Shore besaß, auf die Hohlkammerplatte aufgetragen. Die Walzengeschwindigkeit betrug 8 m/min bei einer Walzendicke von 238 mm. Die Auftragsmenge wurde über eine Pumpe geregelt. Nach einer kurzen Trocknungsstrecke von 1,5 m erfolgte die Temperung der Beschichtung. Die Hohlkammerplatte wurde danach in Einzelplatten zersägt. Die beschichteten Platten weisen im Vergleich zu den ursprünglichen Platten eine hohe Brillanz auf und besitzen eine ausgezeichnete Wasserspreitung. Die Beschichtung läßt sich im Klebstreifentest (Tesafilemtest) nicht ablösen. Im Modellgewächshaus wurde selbst nach 80 Zyklen keine Änderung der Wasserspreitung festgestellt.

Im folgenden sind die Ergebnisse einiger Versuche aufgeführt.

Beispiele	Austragtemperatur (°C)	Auftragsmenge (g/m ²)	Temperung		Aussehen der Platten	Wasserspreitung	Modellgewächshaustest (Zyklen)
8	RT	10	Art	Zeit (min)	Temp.(°C)		
9	RT	7,2	Umluft	4	120	sehr gut	> 80
10	RT	10	Umluft	4	94	sehr gut	> 80
11	RT	10	Infrarot	2	138	sehr gut	> 80

RT = Raumtemperatur

Beispiele zur on-line Beschichtung (nach "Verfahren B")

Granulatförmiges verzweigtes Bisphenol A-Polycarbonat (relative Lösungsviskosität 1,315 gemessen an einer Lösung von 0,5 g Polycarbonat in 100ml Methylenchlorid bei Raumtemperatur) wurden zu Hohlkammerplatten mit einer Dicke von 6 mm und einem spezifischen Gewicht von 1,3 kg/m² auf einem Einwellenextruder bei 290°C extrudiert. Nach der Kalibrierung wurde die wäßrige Beschichtung der Zusammensetzung nach Beispiel 1 mit einer Dosierpumpe und einer mitlaufenden geriffelten Stahlwalze bei 60°C aufgetragen. Die Auftragsmenge wurde über eine Dosierpumpe geregelt. Der Pumpenauftrag erfolgte flächig unmittelbar vor der Walze. Die Walzendicke betrug 10 mm.

Nach einer Trockenstrecke von ca. 50 cm erfolgte die Temperung der Beschichtung 4 Minuten in einer Umluftstrecke bei einer Temperatur von bis zu 130°C. Die Hohlkammerplatte wurde danach in Einzelplatten zersägt. Die beschichteten Platten weisen im Vergleich zu den ursprünglichen Platten eine verbesserte Brillanz auf und besitzen eine ausgezeichnete Wasserspreitung. Die Beschichtung läßt sich im Klebestreifentest (Tesafilmtest) nicht ablösen. Im Modellgewächshaus wurde selbst nach 80 Zyklen keine Änderung der Wasserspreitung festgestellt.

Im folgenden sind die Ergebnisse einiger Versuche aufgeführt:

Bei- spiel	Konzen- tration des Beschich- tungsmittels ¹⁾	Anzahl Riffel je Zoll	Auftrags- menge (g/m ²)	Aussehen der Plat- ten	Wasser- spreitung	Modellge- wächshaustest (Zyklen)
12	5	16	7,4	gute Brillanz	sehr gut	> 80
13	5	16	4,6	gute Brillanz, leicht schillernd	sehr gut	> 80
14	10	16	4,6	gute Brillanz	sehr gut	> 80
15	10	32	4,6	gute Brillanz	sehr gut	> 80

¹⁾ „Konzentration des Beschichtungsmittels“ heißt Gehalt an allen Stoffen, die nicht Wasser sind, im Beschichtungsmittel in Masse-%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von wasserspreitend beschichteten, flächigen Formkörpern aus thermoplastischen Kunststoffen durch Extrusion, Kühlung der Formkörper, Auftragen und Trocknen eines Beschichtungsmittels auf die Formkörper, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel auf Wasserbasis aufgebaut ist und daß es auf wenigstens eine Seite des flächigen Formkörpers unmittelbar nach dessen Herstellung mit Hilfe einer Auftragswalze, die vorzugsweise gegenläufig zur Transportrichtung des zu beschichtenden Formkörpers umläuft, aufgebracht und danach getrocknet wird.
2. Verfahren zur Herstellung von wasserspreitend beschichteten, flächigen Formkörpern aus thermoplastischen Kunststoffen durch Extrusion, Kühlung der Formkörper, Auftragen und Trocknen eines Beschichtungsmittels auf die Formkörper, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel auf Wasserbasis aufgebaut ist und daß es auf wenigstens eine Seite des flächigen Formkörpers unmittelbar nach dessen Herstellung mit Hilfe einer geriffelten Auftragswalze aufgebracht und danach getrocknet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Auftragswalze aus Stahl oder Gummi ist.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Auftragswalze nur durch den fortlaufenden, flächigen Transportkörper angetrieben wird.
5. Verfahren nach einen der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der flächige Formkörper eine Platte oder Folienbahn ist.

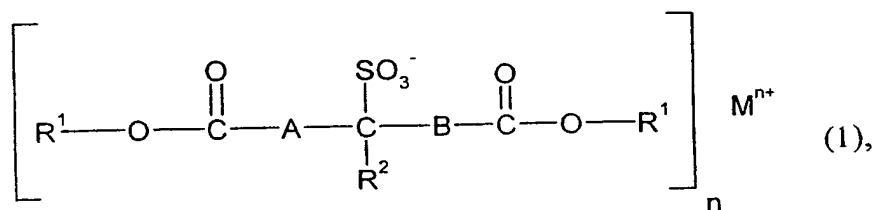
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der flächige Formkörper aus einem transparenten, thermoplastischen Kunststoff besteht.

5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der flächige Formkörper aus Polycarbonat besteht.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel

10

A) 0,005 bis 2 Gewichtsteile einer Verbindung repräsentiert durch die allgemeine Formel (1)



15

worin

R^1 ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,

R^2 Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen,

20

A eine Einfachbindung oder ein divalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,

25

B eine Einfachbindung oder ein divalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,

n 1, 2, 3 oder 4 und

M^{n+} ein n-fach-positiv geladenes Kation ist,

- 5 B) 1 bis 20 Gewichtsteile eines wasserunlöslichen Oxides oder mehrerer wasserunlöslicher Oxide eines Metalls oder eines Halbmetalls,
- C) 80 bis 100 Gewichtsteile eines Gemisches aus einer Säure und Wasser, das zu mehr als 90 % aus Wasser besteht,

10

enthält mit der Maßgabe, daß der pH-Wert des Beschichtungsmittels kleiner als 6 ist.

- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel in Mengen von 3 bis 15 g/m² auf die Oberfläche des Formkörpers aufgebracht wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 80°C getrocknet und danach bei 90 bis 155°C getempert wird.
- 20

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper nach der Extrusion bis zur Auftragstemperatur der wäßrigen Beschichtungszusammensetzung abgekühlt wird.

25

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper auf 20 bis 80°C abgekühlt wird.

13. Wasserspreitend beschichtete, flächige Formkörper aus thermoplastischen Kunststoffen, erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12.
- 30

- 5 14. Verwendung der Formkörper nach Anspruch 13 als Bestandteil von Automobilen, Gewächshäusern, Schwimmhallen, Stadien, Bahnhöfen, Fabrikhallen, Dachabdeckungen, Wänden, Leutenabdeckungen, Architekturverglasungen, Lichtkuppeln, Visieren, Brillen, Grafiken, Reklametafeln, Displays, Verpackungen oder von Scheiben für Fortbewegungsmittel aller Art.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/04181

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B05D5/04 B05D7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 277 812 A (THE METAL BOX CO. LTD.) 14 June 1972 (1972-06-14) the whole document ---	1, 13, 14
A	EP 0 473 780 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 11 March 1992 (1992-03-11) the whole document ---	1, 13, 14
A	DE 20 36 986 A (AGFA GEVAERT AG) 18 February 1971 (1971-02-18) the whole document ---	1
A	DE 21 61 645 A (ROEHM GMBH) 14 June 1973 (1973-06-14) cited in the application the whole document ---	1
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 November 1999

Date of mailing of the international search report

18/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brothier, J-A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

/EP 99/04181

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 197649 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1976-91117X XP002122116 & JP 51 081877 A (MITSUBISHI MONSANTO KK), 17 July 1976 (1976-07-17) abstract</p> <p>---</p>	1
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 197609 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 1976-16029X XP002122117 & JP 51 006193 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 19 January 1976 (1976-01-19) abstract</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PL./EP 99/04181

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1277812	A	14-06-1972	NONE	
EP 0473780	A	11-03-1992	WO 9112963 A	05-09-1991
			DE 69014626 D	12-01-1995
			DE 69014626 T	27-07-1995
			US 5273812 A	28-12-1993
DE 2036986	A	18-02-1971	BE 754144 A	01-02-1971
			CH 531023 A	30-11-1972
			FR 2056784 A	14-05-1971
			GB 1314827 A	26-04-1973
			NL 7011567 A	28-12-1970
DE 2161645	A	14-06-1973	FR 2162669 A	20-07-1973
			GB 1393739 A	14-05-1975
			IT 975182 B	20-07-1974
			JP 48066629 A	12-09-1973
			US 3865619 A	11-02-1975
JP 51081877	A	17-07-1976	NONE	
JP 51006193	A	19-01-1976	NONE	

1/EP 99/04181

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

IPK 7 B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie:	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 1 277 812 A (THE METAL BOX CO. LTD.) 14. Juni 1972 (1972-06-14) das ganze Dokument ---	1,13,14
A	EP 0 473 780 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 11. März 1992 (1992-03-11) das ganze Dokument ---	1,13,14
A	DE 20 36 986 A (AGFA GEVAERT AG) 18. Februar 1971 (1971-02-18) das ganze Dokument ---	1
A	DE 21 61 645 A (ROEHM GMBH) 14. Juni 1973 (1973-06-14) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1

	-/--	

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

„Y“ Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

*8- Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/11/1999

Bevollmächtigter Bediensteter

Brothier, J-A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGELEGENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 197649 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1976-91117X XP002122116 & JP 51 081877 A (MITSUBISHI MONSANTO KK), 17. Juli 1976 (1976-07-17) Zusammenfassung ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 197609 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 1976-16029X XP002122117 & JP 51 006193 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 19. Januar 1976 (1976-01-19) Zusammenfassung -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

/EP 99/04181

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 1277812	A	14-06-1972	KEINE		
EP 0473780	A	11-03-1992	WO	9112963 A	05-09-1991
			DE	69014626 D	12-01-1995
			DE	69014626 T	27-07-1995
			US	5273812 A	28-12-1993
DE 2036986	A	18-02-1971	BE	754144 A	01-02-1971
			CH	531023 A	30-11-1972
			FR	2056784 A	14-05-1971
			GB	1314827 A	26-04-1973
			NL	7011567 A	28-12-1970
DE 2161645	A	14-06-1973	FR	2162669 A	20-07-1973
			GB	1393739 A	14-05-1975
			IT	975182 B	20-07-1974
			JP	48066629 A	12-09-1973
			US	3865619 A	11-02-1975
JP 51081877	A	17-07-1976	KEINE		
JP 51006193	A	19-01-1976	KEINE		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)